

10/088352

m = 1-10, n = 0-9, R2+R3 = 4 or alkyl, M = H, NH4 or monovalent metal, p+q = 1-3).

JC105 d PCT/PTO 15 MAR 2002

Printing inks containing dyes of formula (I) and their use in ink jet printing is claimed.

USE/ADVANTAGE - (I) are dyes for use in ink jet printing inks. Inks containing (I) do (a) not plug capillaries or ejection orifices. (b) not detenate or form precipitates on standing. (c) have good ejection ability or responsivity, (d) give good quality images that are stable to water, solvents light and abrasion certain dyes of (I) have good thermal stability.

Abstract (Equivalent): US 4908062 A

Water-soluble dye, free from cellulose reactive gps., has the formula (I) in which each of Ar1 and Ar2, independently, is opt. substd. phenyl or naphthyl; each of R1 and R2, independently, is OR5 or NR6R7; R5 is H or alkyl; R6 is H, alkyl, aryl or -(CaH2aO)m(CbH2bO)nH; R7 is H, alkyl, aryl, -(CaH2aO)m(CbH2bO)nH or a radical of a mono- or dis-azo dye; or R6 and R7 together form a morpholine ring; a and b are different integers from 1 to 8; m is an integer from 1 to 10; n is an integer from 0 to 9; each of R2 and R3, independently, is H or alkyl; M is H, ammonium or a monovalent metal; and each of p and q, independently, is an integer from 1 to 3.

USE - New dyes are useful in inks for ink jet printing. (7pp)

Derwent Class: E21; G02; P75; T04

International Patent Class (Additional): B41L-027/10; C09B-031/14;

C09B-043/16; C09D-011/00

?s pn=(jp 2000178463)

S5 1 PN=(JP 2000178463)

?t 5/7

5/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

013395630 **Image available**

WPI Acc No: 2000-567568/ 200053

Magenta inks with excellent long storage stability to give recorded matter with excellent printing quality and light and water resistance suitable for ink jet recording and writing instruments

Patent Assignee: MITSUBISHI CHEM CORP (MITU)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000178463	A	20000627	JP 98357193	A	19981216	200053 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98357193 A 19981216

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 2000178463 A 17 C09B-062/09

Abstract (Basic): JP 2000178463 A

NOVELTY - An ink contains an aqueous medium and at least one of the dyes (I) in free acid forms.

DETAILED DESCRIPTION - An ink contains an aqueous medium and at least one of the dyes of formula (I) in free acid forms:

ring A, ring B=optionally substituted phenyl;

R1,R2=H or organic group;

X1,X2=-OR3 or Cl;

R3=H, 1-8C alkyl, 2-3 alkenyl, aryl, aralkyl, cyclohexyl or N-containing heterocyclic group with these groups other than H optionally having a substitute;

Y=optionally substituted 2-18C alkylene.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for water-soluble dyes of formulas (III) in free acid forms and of (IV) in free acid forms containing less than or equaling 3 carboxyl groups:

R1', R2' = H or optionally substituted 1-8C alkyl;
R41, R51, R61, R71, R81, the same as in R4 below;
R11, R12 = H or optionally substituted 1-8C alkyl;
X11, X12 = the same as in X1;
Y1 = the same as in Y.

USE - The inks are suitable for ink jet recording and writing instruments.

ADVANTAGE - The magenta inks have long storage stability and can give quality clear magenta printing on ink jet printing paper and even on plain paper with the recorded images having high density and excellent light and water resistance and hue.

pp; 17 DwgNo 0/0

Derwent Class: E21; G02

International Patent Class (Main): C09B-062/09

International Patent Class (Additional): C09D-011/00

?s pn=(jp 10176129 or jp 98176129) or an=98jp-176129

1 PN=JP 10176129

0 PN=JP 98176129

0 AN=98JP-176129

S6 1 PN=(JP 10176129 OR JP 98176129) OR AN=98JP-176129

?t 6/7

6/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012005587 **Image available**

WPI Acc No: 1998-422497/ 199836

Water-based ink composition for ink jet printer - contains disazo compound, and has magenta hue suitable for obtaining a wide variety of mixed colours together with yellow and cyan inks, sharpness, high colour value, etc.

Patent Assignee: NIPPON KAYAKU KK (NIPK)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10176129	A	19980630	JP 96353814	A	19961218	199836 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96353814 A 19961218

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10176129	A		5	C09D-011/00	

Abstract (Basic): JP 10176129 A

A water-based ink compsn. contains a disazo cpd. of formula (I). In (I), A = formula (i); R1 = H or carboxyl; one of R2, R3 = H and the other sulphone; X = Cl or OH; Y = 2,5-dicarboxy-1,4-phenylene, 5-carboxyl-1,3-phenylene or 2-carboxy-1,4-phenylene; when R1 = carboxyl, Y = 1,4-phenylene, 1,3-phenylene or 2-carboxy-1,4-phenylene.

Also claimed are coloured matter coloured by the water-based ink compsn. esp. with a printer, and a colouring method using the compsn. esp. to the material to be coloured with an ink image-accepting layer.

USE - The water-based ink compsns. are useful for colour recording, esp. ink jet printers and writing instruments.

ADVANTAGE - The water-based ink compsns. have almost ideal magenta hues suitable for obtaining a wide variety of mixed colours together with yellow and cyan inks, sharpness, high colour value, high safety and excellent storage stability and can give recorded matter with excellent light and water resistance and colour fastness.

Dwg.0/0

Derwent Class: A97; E21; G02; P75

International Patent Class (Main): C09D-011/00

International Patent Class (Additional): B41J-002/01; C09B-033/10;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-178463

(P2000-178463A)

(43) 公開日 平成12年6月27日 (2000. 6. 27)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 0 9 B 62/09

C 0 9 B 62/09

B 4 H 0 5 6

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願平10-357193

(22) 出願日

平成10年12月16日 (1998. 12. 16)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐野 秀雄

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 山田 昌宏

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 記録液

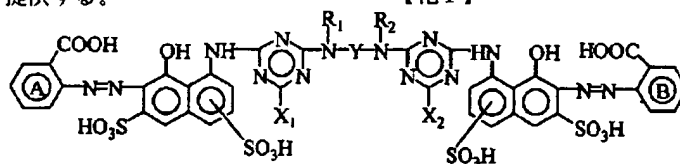
(57) 【要約】

【課題】 特にインクジェット記録用に使用した場合、印字品質、耐光性、耐水性等に優れた記録物が得られるマゼンタ色系の記録液を提供する。

【解決手段】 水性媒体と、遊離酸の型が下記一般式

(I) で示される色素から選ばれる少なくとも1種の色素を含有することを特徴とする記録液。

【化1】



(I)

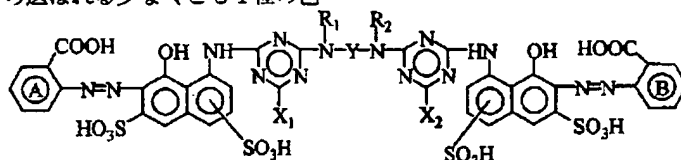
{上記式中、環A及びBは、更に置換基を有していてもよいフェニル基を表し、R₁ 及びR₂ は、水素原子又は有機基を表し、X₁、X₂ は-O-R₃ で示される基又は塩素原子を表す (R₃ は水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数2又は3のアルケニル基、アリール基、

アラルキル基、シクロヘキシル基又は含窒素複素環基を表し、水素原子以外の基は更に置換基を有していてもよい。)。Yは置換もしくは非置換の炭素数2~18のアルキレン基を表す。}

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性媒体と、遊離酸の型が下記一般式

(I) で示される色素から選ばれる少なくとも1種の色*



(I)

(上記式中、環A及びBは、それぞれ独立に、更に置換基を有していてもよいフェニル基を表し、R₁ 及びR₂ は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、

X₁、X₂ は-O-R₃ で示される基又は塩素原子を表す (R₃ は水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数2又は3のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、シクロヘキシル基又は含窒素複素環基を表し、水素原子※

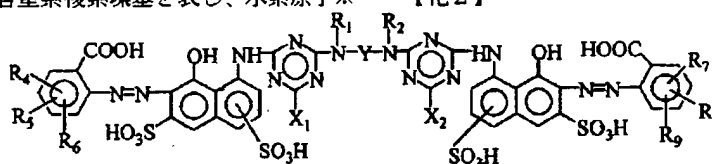
*素を含有することを特徴とする記録液。

【化1】

10※以外の基は更に置換基を有していてもよい。)。Yは置換もしくは非置換の炭素数2～18のアルキレン基を表す。}

【請求項2】 色素が、遊離酸の型で下記一般式 (II) で示される色素から選ばれることを特徴とする請求項1記載の記録液。

【化2】



(II)

(上記式中、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈ 及びR₉ は、それぞれ独立に、置換もしくは非置換の炭素数1～9のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数1～9のアルコキシ基、ハロゲン原子、水素原子、ヒドロキシ基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、スルホ基、スルホン酸エステル、置換スルホニル基、カルボキシル基又はカルボン酸 30 エステルの基、を表す。R₁、R₂、X₁、X₂ 及びY は一般式 (I) の場合と同一の意義を有す。)

【請求項3】 一般式 (I) 又は (II) において、R₁ 及びR₂ が、それぞれ独立に、水素原子又は置換もしくは非置換の炭素数1～8のアルキル基であることを特徴★

★とする請求項1又は2記載の記録液。

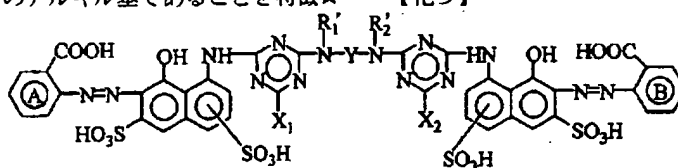
【請求項4】 一般式 (I) 又は (II) 中のカルボキシル基の数が3個以下であることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の記録液。

【請求項5】 一般式 (I) 又は (II) において、Yが炭素数2～12のアルキレン基であることを特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載の記録液。

【請求項6】 一般式 (I) 又は (II) において、X₁、X₂ が-OH基であることを特徴とする請求項1乃至5の何れかに記載の記録液。

【請求項7】 遊離酸の型が下記一般式 (III) で示される水溶性色素。

【化3】



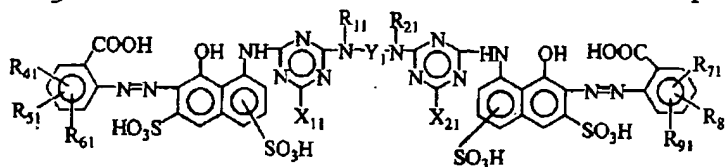
(III)

(上記式中、環A及びBは、それぞれ独立に、更に置換基を有していてもよいフェニル基を表し、R₁' 及びR₂' は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1～8のアルキル基を表し、X₁、X₂ は-O-R₃ で示される基又は塩素原子を表す (R₃ は水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数2又は3のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、シクロヘキシル☆

☆基又は含窒素複素環基を表し、水素原子以外の基は更に置換基を有していてもよい。)。Yは置換もしくは非置換の炭素数2～18のアルキレン基を表す。}

【請求項8】 遊離酸の型が下記一般式 (IV) で示される水溶性色素。

【化4】



(IV)

(上記式中、 R_{41} 、 R_{51} 、 R_{61} 、 R_{71} 、 R_{81} 及び R_{91} は、それぞれ独立に、置換もしくは非置換の炭素数1～9のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数1～9のアルコキシ基、ハロゲン原子、水素原子、ヒドロキシ基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、スルホ基、スルホン酸エステル基、置換スルホニル基、カルボキシル基又はカルボン酸エステルの基を表す。 R_{11} 及び R_{21} は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1～8のアルキル基を表し、 X_{11} 、 X_{21} は $-OR_{31}$ で示される基又は塩素原子を表す(R_{31} は水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数2又は3のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、シクロヘキシル基又は含窒素複素環基を表し、水素原子以外の基は更に置換基を有していてもよい。)。Y₁は置換もしくは非置換の炭素数2～18のアルキレン基を表す。但し、1分子中のカルボキシル基の数は3個以下である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は記録液に関するものである。詳しくはインクジェット記録に適した記録液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】直接染料や酸性染料等の水溶性染料を含む記録液の液滴を微小な吐出オリフィスから飛翔させて記録を行う、いわゆるインクジェット記録方法が実用化されている。この記録液に関しては、電子写真用紙のPPC(プレイン ペーパー コピア)用紙、ファンホール紙(コンピューター等の連続用紙)等の一般事務用に汎用される記録紙に対する定着が速く、しかも印字物の印字品位が良好であること、即ち印字ににじみがなく輪郭のはっきりしていることが要求されると共に、記録液としての保存時の安定性も優れていることが必要であり、従って使用できる溶剤が著しく制限される。

【0003】一方、記録液用の染料に関しては、上記のような限られた溶剤に対して充分な溶解性を有すると共に、記録液として長期間保存した場合にも安定であり、また印字された画像の濃度が高く、しかも耐水性、耐光性に優れていること等が要求されるが、これ等の多くの要求を同時に満足させることは困難であった。特に、従来より記録液に使用しているマゼンタ色素においては、耐水性が良好であり、かつ被記録材が主に紙であるので、セルロースに対する親和力が高い、すなわち直接性*

の高い市販の染料(直接染料)が用いられたが、これらは色調が不鮮明であり、逆に色調の鮮明な酸性染料は、耐水性が劣り、色調と耐水性の両者を満足するマゼンタ色素の開発が望まれていた。

【0004】とりわけ、マゼンタ色の記録液に関しては、光照射による画像の変退色、すなわち耐光性が問題となっており、これ等多くの要求を同時に満足する記録液が求められていた。このため種々の提案(例えば特開昭61-101574号、特開昭61-101576号、特開昭61-195176号、特開昭61-62562号、特開昭61-247771号、特開昭62-156168号、特開昭63-63765号、特開昭63-295685号、特開平1-123866号、特開平1-240584号、特開平2-16171号、特開平3-122171号、特開平3-203970号、特開平4-153272号各号公報等)がなされており、特に、特開昭62-246974号、特開平7-90212号、特開平9-216873号、特開平10-176129号、特開平4-279671号、特開平8-218021号、WO94/16021、GB2308377には、二量体型のマゼンタ色素が開示されているが、市場の要求を充分に満足するには至っていない。

【0005】

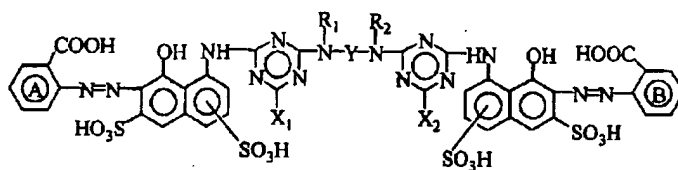
【発明が解決しようとする課題】本発明は、インクジェット記録用、筆記用具用等として、普通紙に記録した場合にも印字品位が良好であると共に、記録画像の濃度が高く、耐光性、耐水性及び記録画像の色調に優れており、長期間保存した場合の安定性が良好であるマゼンタ色の記録液を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、先に、トリアジニル基を有するモノアゾ系色素2分子を二価の有機結合基を介して連結した構造の色素に関し、二価の連結基及びトリアジニル基の置換基等を選択することにより、前述した欠点を克服した色素を提案した(特開平8-218021)。本発明者等はかかる色素について、更に連結基、トリアジニル基の置換基と両末端のフェニル基の置換基を選択することにより、特に色調、耐光性および耐水性等の総合的な性能を満足し得るマゼンタ色素が得られることを知り、本発明を達成した。すなわち本発明の要旨は、水性媒体と、遊離酸の型が下記一般式(I)で示される色素から選ばれる少なくとも1種の色素を含有することを特徴とする記録液に存する。

【0007】

【化5】



(1)

【0008】(上記式中、環A及びBは、それぞれ独立に、更に置換基を有していてもよいフェニル基を表し、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 X_1 、 X_2 は $-OR_3$ で示される基又は塩素原子を表す (R_3 は水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数2又は3のアルケニル基、アリール基、アラールキル基、シクロヘキシル基又は含窒素複素環基を表し、水素原子以外の基は更に置換基を有していてもよい。)。Yは置換もしくは非置換の炭素数2~18のアルキレン基を表す。)

【0009】

【発明の実施形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明の記録液に使用される色素は遊離酸の型が前記一般式 (I) で示される。一般式 (I) の色素は、連結基Yが置換基を有していてもよいアルキレン基であり、トリアジニル基にそれぞれ X_1 、 X_2 で示される特定の置換基を有し、両末端のベンゼン環A、Bが、それぞれ、ジアゾ基に対するオルト位置にカルボキシ基を有していることに特徴がある。環A、Bは (I) 式に示される以外に更に置換基を有していても良い。

【0010】一般式 (I) において、 R_1 、 R_2 は水素原子又は有機基を示す。有機基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基等が挙げられ、これらの基は更に置換されていても良い。有機基として好ましくは置換もしくは非置換の炭素数1~8のアルキル基、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、2-エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル、カルボキシメチル等が挙げられる。

【0011】 R_1 、 R_2 としては、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基が好ましい。 X_1 及び X_2 はそれぞれ*

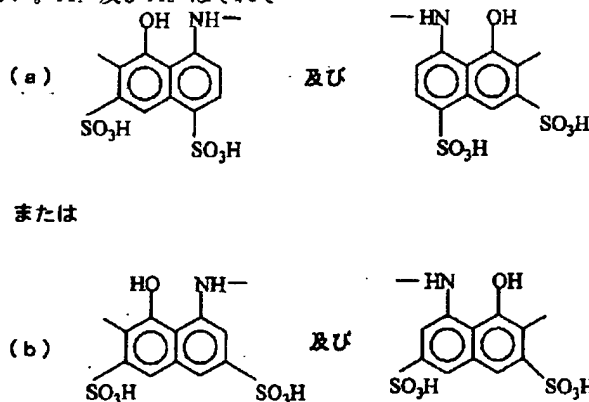
* $-OR_3$ で示される基または塩素原子を表わす。 R_3 としては、水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1~8のアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*n*-オクチル基、エチルヘキシル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、メトキシエチル基、カルボキシメチル基等)、置換もしくは非置換の炭素数2又は3のアルケニル基 (例えば、ビニル基、アリル基等)、アリール基 (例えば、フェニル基、トリル基、4-ニトロフェニル基、4-ブチルフェニル基、4-カルボキシフェニル基等)、アラールキル基 (例えば、ベンジル基、フェネチル基等)、シクロヘキシル基、含窒素複素環基 (例えばピリジル基、モルホリノ基等) が挙げられる。 X_1 、 X_2 として好ましくは $-OR_3$ で示される基であり、特に R_3 が水素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基であることが好ましい。最も好ましくは、 R_3 が水素原子である。

【0012】Yは置換もしくは非置換の炭素数2~18のアルキレン基を表し、具体的にはエチレン、プロピレン、ネオペンチレン、2-メチル-2-ブチルペンチレン、2,2-ジメチル-4-メチルヘキシレン、2-エチルヘキシレン、*n*-オクタエチレン等の炭素数2~18の直鎖もしくは分岐のアルキレン基が挙げられる。

【0013】Yとして好ましくは炭素数2~12のアルキレン基、更に好ましくは炭素数2~8の直鎖アルキレン基である。また、2個のナフタリン環に置換するスルホ基は、それぞれ独立して、下記 (a) または (b) に示す置換位置であることが好ましい。

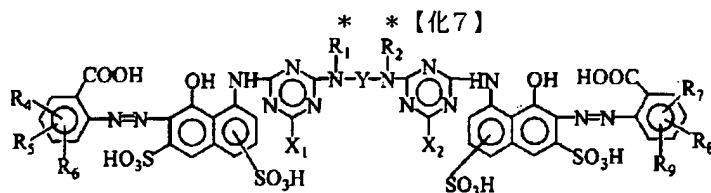
【0014】

【化6】



【0015】一般式 (I) の色素は、好ましくは下記※50※般式 (II) で示される構造を有する。

【0016】



(II)

【0017】(式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び R_9 は、それぞれ独立に、置換もしくは非置換の炭素数1～9のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数1～9のアルコキシ基、ハロゲン原子、水素原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、スルホ基、スルホン酸エステルの基、置換スルホニル基、カルボキシル基又はカルボン酸エステルの基を表わし、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表わし、 X_1 、 X_2 は $-OR_3$ で示される基又は塩素原子を表わす。 $(R_3$ は、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数2又は3のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、シクロヘキシル基または含窒素複素環基を表わし、これらのうち水素原子以外の基は更に置換基を有していてもよい。) Y は置換もしくは非置換の炭素数2～18のアルキレン基を表わす。)

【0018】一般式(II)において、 R_4 、 R_5 、 R_6 及び R_7 、 R_8 、 R_9 で示される置換基としては、それぞれ独立に、置換基としてハロゲン原子、アミノ基等を有していてもよい炭素数1～9のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、2-エチルヘキシル基、トリフロロメチル基、ジメチルアミノメチル基等)；置換基としてハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～9のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、クロロエトキシ基等)；ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)；水素原子；ヒドロキシ基；置換基としてアルキル基、アリール基等を有していてもよいカルバモイル基(例えば、カル※

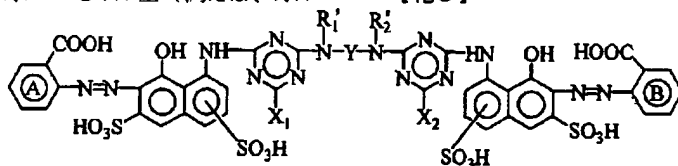
※バモイル基、 N 、 N -ジメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等)；置換基としてアルキル基、アリール基等を有していてもよいスルファモイル基(例えば、スルファモイル基、 N -メチルスルファモイル基、 N -エチルスルファモイル基、 N -エチル- N -フェニルスルファモイル基、 N 、 N -ジメチルスルファモイル基、 p -カルボキシフェニルスルファモイル基等)；置換基としてアルキル基、カルバモイル基、アシル基等を有していてもよいアミノ基(例えば、アミノ基、 N -メチルアミノ基、カルバモイルアミノ基、 N 、 N -ジエチルアミノ基、アセチルアミノ基、 N -メチル- N -アセチルアミノ基等)、ニトロ基；スルホ基；スルホン酸エステルの基(例えばフェノキシスルホニル基等)；置換スルホニル基(例えば、ヒドロキシエチルスルホニル基、メチルスルホニル基、ベンジルスルホニル基等)；カルボキシル基又はカルボン酸エステルの基(例えば、メトキシカルボニル基等)が挙げられる。

【0019】 R_4 ～ R_9 として好ましくは水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、スルホ基、置換されていてもよいアルキル基、アミノ基又はスルファモイル基が挙げられる。更に R_4 ～ R_6 及び/又は R_7 ～ R_9 の少なくとも1つが水素原子であることが好ましい。 R_1 、 R_2 、 X_1 、 X_2 は一般式(I)と同一のものが挙げられる。

【0020】また、一般式(I)または(II)において、色素の耐水性の面から1分子中のカルボキシル基の数は3個以下であることが好ましい。一般式(I)で示される色素の中、遊離酸の型が下記一般式(III)で示される水溶性色素は新規色素である。

【0021】

【化8】



(III)

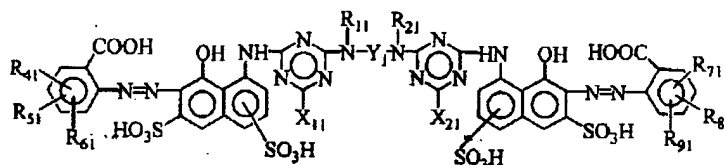
【0022】(上記式中、環A及びBは、それぞれ独立に、更に置換基を有していてもよいフェニル基を表し、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1～8のアルキル基を表し、 X_1 、 X_2 は $-OR_3$ で示される基又は塩素原子を表す(R_3 は水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数2又は3のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、★50

★シクロヘキシル基又は含窒素複素環基を表し、水素原子以外の基は更に置換基を有していてもよい。) Y は置換もしくは非置換の炭素数2～18のアルキレン基を表す。)

【0023】一般式(III)の色素の中、更に、下記一般式(IV)で示される新規水溶性色素が好ましい。

【0024】

【化9】



(IV)

【0025】(上記式中、 R_{41} 、 R_{51} 、 R_{61} 、 R_{71} 、 R_{81} 及び R_{91} は、それぞれ独立に、置換もしくは非置換の炭素数1～9のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数1～9のアルコキシ基、ハロゲン原子、水素原子、ヒドロキシ基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、スルホ基、スルホン酸エステルの基、置換スルホニル基、カルボキシル基又はカルボン酸エステルの基を表す。 R_{11} 及び R_{21} は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1～8のアルキル基を表し、 X_{11} 、 X_{21} は $-OR_{31}$ で示される基又は塩素原子を表す(R_{31} は水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数2又は3のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、シクロヘキシル基又は含窒素複素環基を表し、水素原子以外の基は更に置換基を有していてもよい。)。 Y_1 は置換もしくは非置換の炭素数2～*

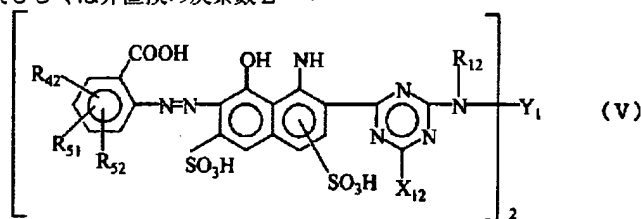
*18のアルキレン基を表す。但し、1分子中のカルボキシル基の数は3個以下である。)

【0026】一般式(III)において R_{11} 、 R_{21} 、 Y_1 、 X_{11} 及び X_{21} は、それぞれ一般式(I)または(II)における R_1 、 R_2 、 Y 、 X_1 及び X_2 に対応し、また、 R_{41} 、 R_{51} 、 R_{61} 、 R_{71} 、 R_{81} 及び R_{91} は一般式(II)における R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び R_9 に対応する。

【0027】また、前記一般式(I)～(IV)で示される色素の中でも、遊離酸の型が以下の一般式(V)で示されるような連結基 Y を介して左右対象の構造の色素が好ましく使用される。この色素は、色調、耐水性、実用性の面で好ましい。

【0028】

【化10】



【0029】(式中、 R_{12} 、 R_{42} 、 R_{51} 、 R_{62} 、 X_{12} 及び Y_1 は、それぞれ、前記一般式(II)における R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 X_1 及び Y と同じ定義である)。本発明で使用される前記一般式(I)～(V)で示される色素は、遊離酸型のまま使用してもよいが、塩型で使用してもよい。また該遊離酸基の一部が塩型の構造の色素でもよく、塩型の色素と遊離酸型の色素を併用してもよい。このような塩型の例としては Na 、 Li 、 K 等のアルカリ金属の塩、低級アルキル基、ヒドロキシアルキル基で置換されていてもよいアンモニウムの塩、有機アミンの塩があげられる。有機アミンの例としては、メチルアミン、ジエチルアミン、トリプロピルアミン等の低級※

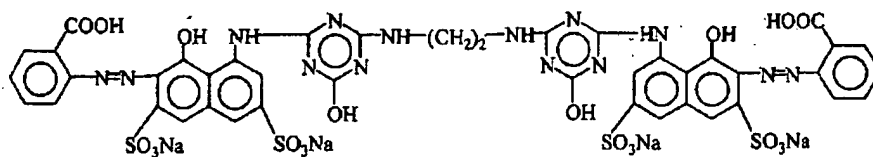
※アルキルアミン、ヒドロキシ置換低級アルキルアミン、カルボキシ置換低級アルキルアミン及び炭素数2～4のアルキレンイミン単位を2～10個有するポリアミン等があげられる。これらの塩型の場合、その種類は1種類に限らず複数種混在していてもよい。

【0030】本発明に使用される色素の具体例としては、例えば以下のNo. (1)～(28)に示す構造の色素が挙げられるが、本発明の色素はこれらに限定されるものではない。

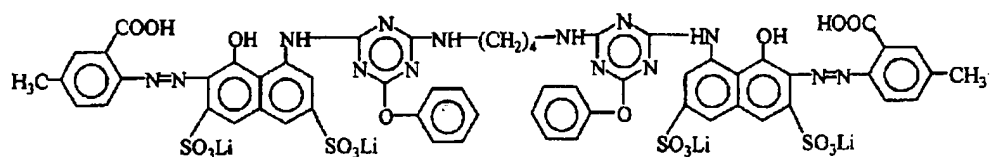
【0031】

【化11】

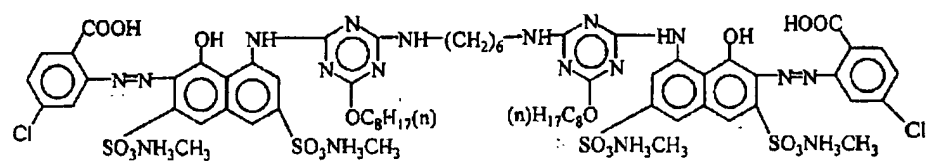
(1)



(2)



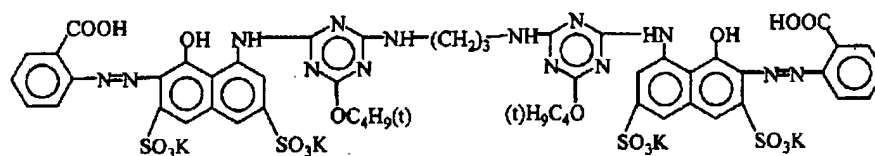
(3)



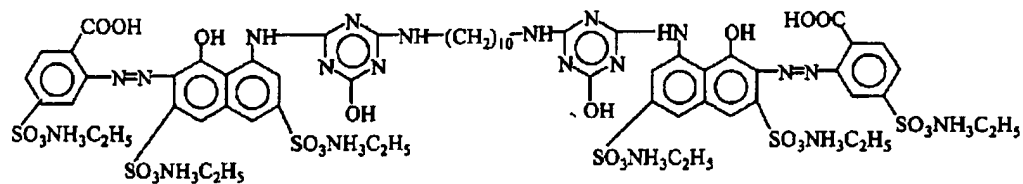
【0032】

* * 【化12】

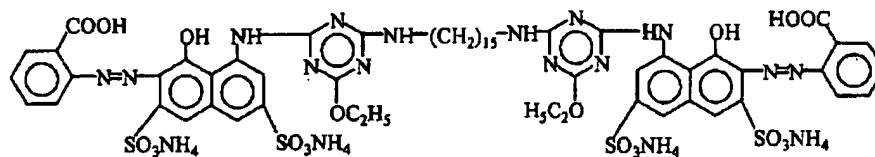
(4)



(5)



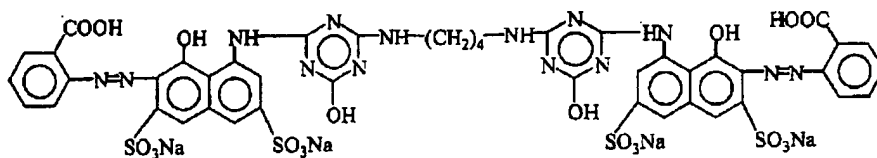
(6)



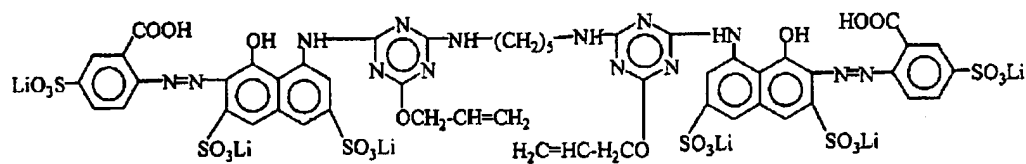
【0033】

※ ※ 【化13】

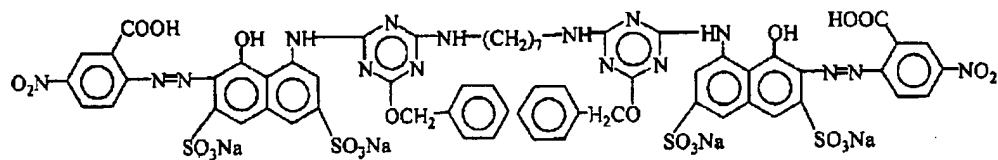
(7)



(8)



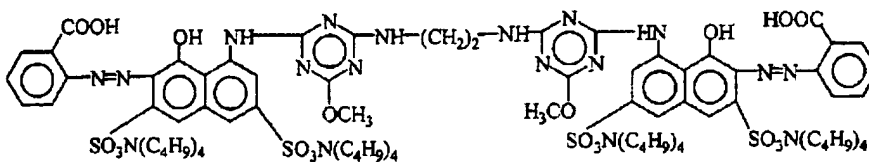
(9)



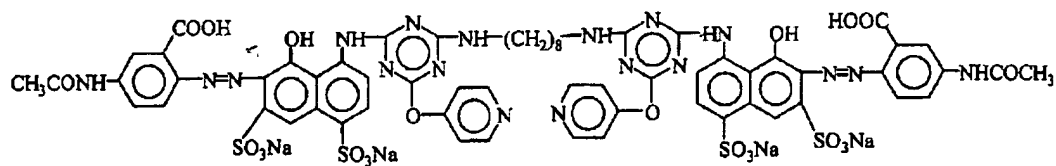
【0034】

* * 【化14】

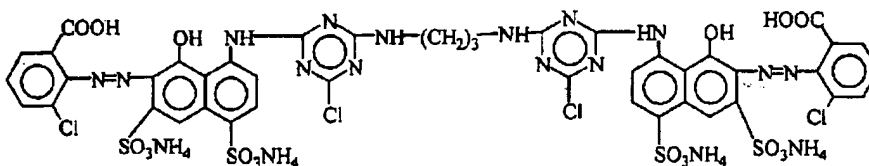
(10)



(11)



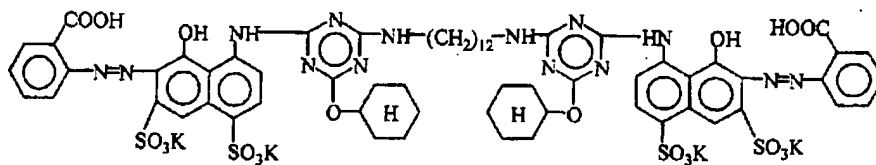
(12)



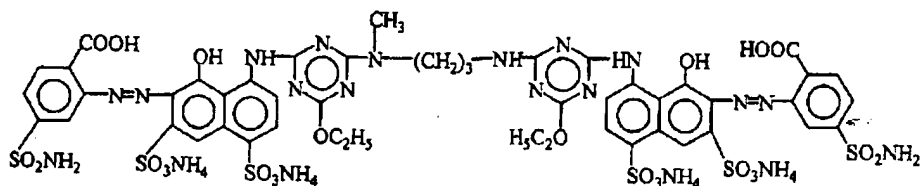
【0035】

※ ※ 【化15】

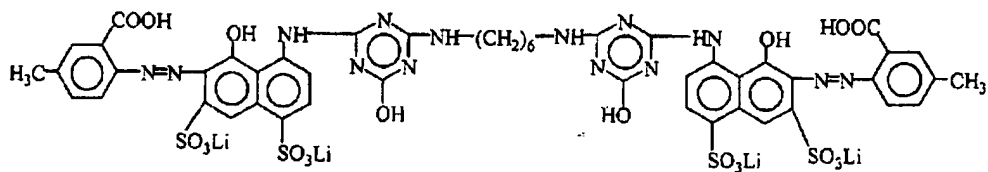
(13)



(14)



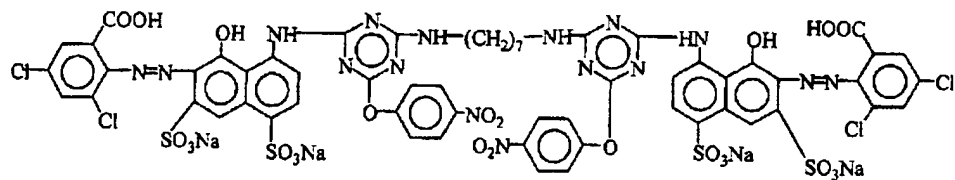
(15)



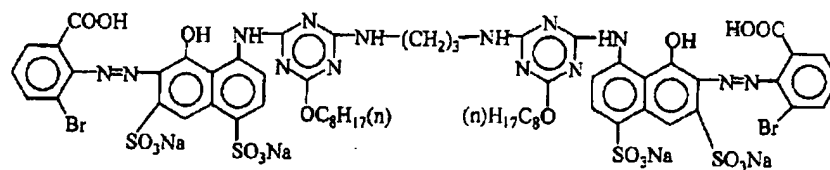
【0036】

* * 【化16】

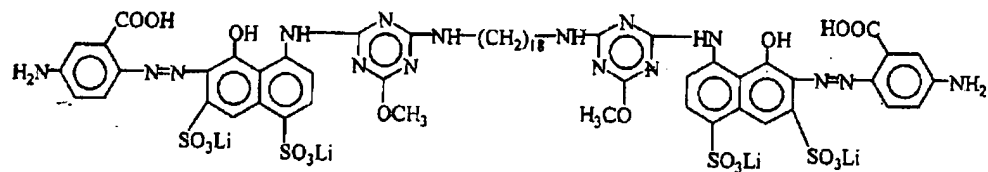
(16)



(17)



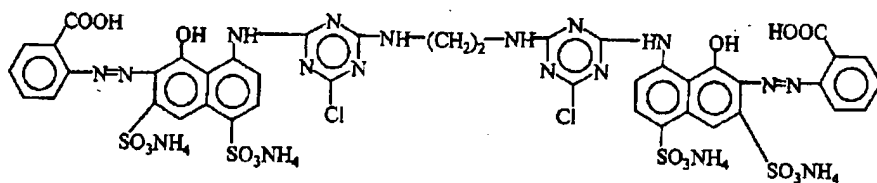
(18)



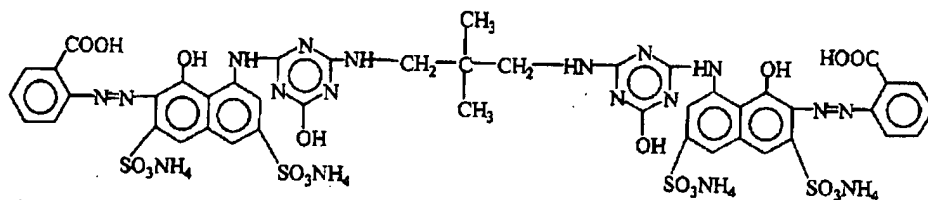
【0037】

※ ※ 【化17】

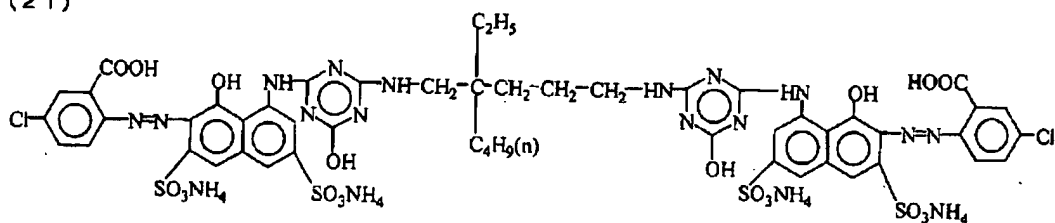
(19)



(20)



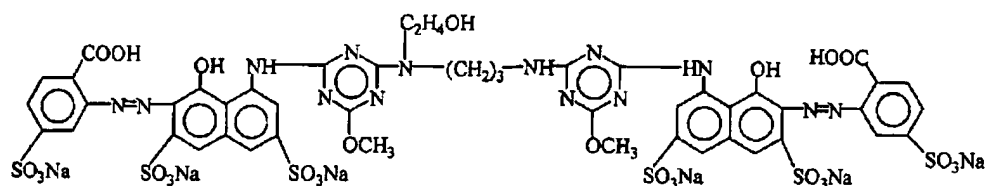
(21)



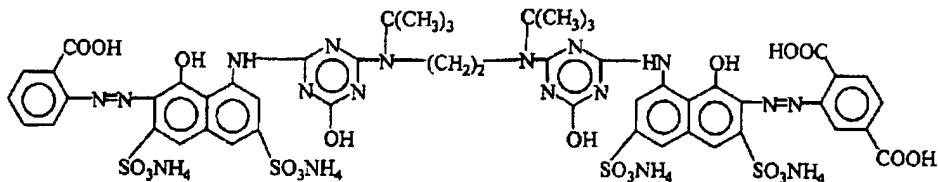
【0038】

* * 【化18】

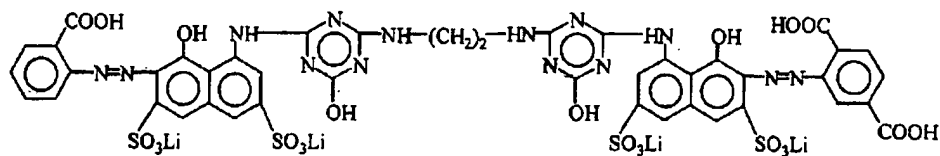
(22)



(23)



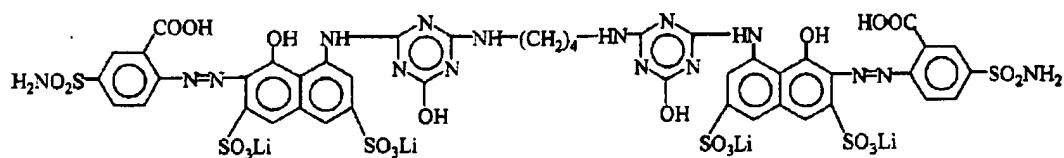
(24)



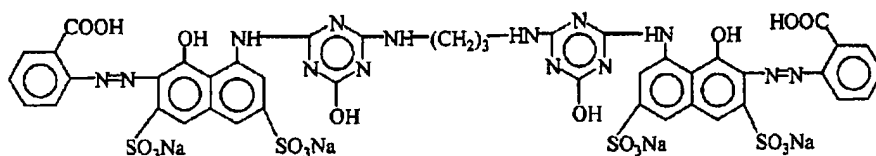
【0039】

* * 【化19】

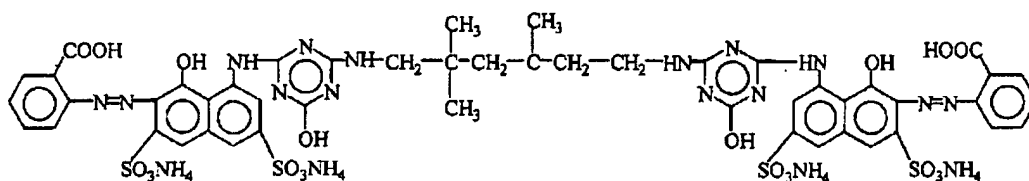
(25)



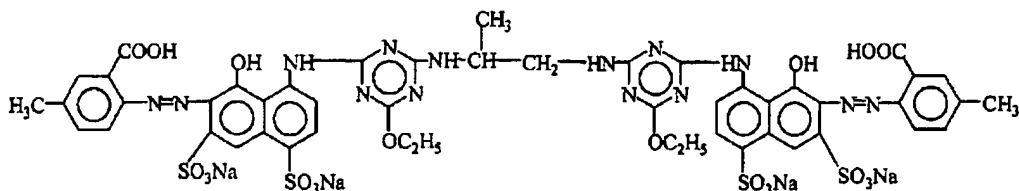
(26)

【0040】
(27)

* * 【化20】



(28)



【0041】一般式(I)で示される色素は、それ自体周知の方法に従って製造することができる。例えばN

o. (1)で示される色素は下記(A)～(B)の工程で製造できる。
(A) 2-アミノ安息香酸を常法に従ってジアゾ化し1-アミノ-8-ヒドロキシ-3,6-ナフタレンジスルホン酸(H酸)とカップリングさせモノアゾ化合物を製造する。〔例えば細田豊著「新染料化学」(昭和48年12月21日技報堂発行)第396頁～409頁参照〕。

【0042】(B)得られたモノアゾ化合物を塩化シアヌル懸濁液にpH4～6、温度0～5℃を保持しながら加えて数時間反応を行う。次いで室温にて弱アルカリ性でエチレンジアミンをモノアゾ化合物に対して0.5モル

※ル比加えて縮合反応を行う。次いで25%水酸化ナトリウム水溶液を50～60℃で加え、加水分解反応を行った後、冷却して、塩化ナトリウムで塩析することにより、目的の色素を得る。

【0043】本発明の記録液においては、着色剤として、前記一般式(I)で示される色素から選ばれる少なくとも1種の色素を含む全色素を、記録液全重量に対して合計0.5～8重量%、特に2～5重量%の割合で含有するのが好ましい。また、本発明に用いられる水性媒体としては、水及び水溶性有機溶剤として、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール(重量平均分子量約190～400)、グリセリン、N-メチルピロリドン、N-

エチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジン、チオジエタノール、ジメチルスルホキシド、エチレングリコールモノアリルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、2-ピロリドン、スルホラン、エチルアルコール、イソプロパノール等を含有しているのが好ましい。これ等の水溶性有機溶剤は、通常記録液の全量に対して1～50重量%の範囲で使用される。一方、水は記録液の全量に対して45～95重量%の範囲で使用される。

【0044】本発明の記録液に、その全量に対して0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%の尿素、チオ尿素、ピウレット、セミカルバジドから選ばれる化合物を添加したり、又0.001～5.0重量%の界面活性剤を添加することによって、印字後の速乾性及び印字品位をより一層改良することができる。本発明の記録液のpHは、好ましくは5～11、より好ましくは6～10に維持して用いることで記録液の保存安定性をさらに改良することができる。

【0045】

【実施例】以下、本発明を実施例について更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。なお、以下の例における色素No. は前記例示色素のNo. を意味する。 *

第1表

色素No.	λ_{\max} (nm)
2	518
3	510
4	513
5	506

【0049】実施例1

ジエチレングリコール10重量部、イソプロピルアルコール3重量部、No. (1)の色素(最大吸収波長 λ_{\max} = 512nm) 3重量部に水を加え、5重量%アンモニア水でpHを9に調整して全量を100重量部とした。この組成物を充分に混合して溶解し、孔径1 μ mのテフロン(登録商標)フィルターで加圧ろ過した後、真空ポンプ及び超音波洗浄機で脱気処理して記録液を調製した。

【0050】得られた記録液を使用し、インクジェットプリンター(商品名BJC-610JW、キヤノン社製品)を用いて電子写真用紙(ゼロックス社製品)及び専用コート紙:HR-101(キヤノン社製品)にインクジェット記録を行い、鮮明な色調(彩度)のマゼンタ印字物を得た。また下記に(a), (b), (c), (d)及び(e)の評価方法と諸評価の結果を示す。

【0051】(a)記録画像の耐光性:キセノンフェードメーター(スガ試験機社製品)を用い、記録紙に100時間照射したが、照射後の変退色は小さかった。 ※50

*【0046】製造例

2-アミノ安息香酸13.7gの水溶液を5℃に冷却し、亜硝酸ソーダ7.25gを加え攪拌下、反応させジアゾニウム塩溶液を得た。次いで1-アミノ-8-ヒドロキシ-3,6-ナフタレンジスルホン酸31.9gの水溶液を、5℃で上記ジアゾニウム塩溶液に徐々に加えてカップリングした。この反応液に塩化ナトリウムを加え塩析を行い、ろ過してモノアゾ化合物を取り出した。

【0047】得られたモノアゾ化合物全量を水に再溶解し、5℃に冷却した。塩化シアヌル14.7gをアセトン150mlに溶解し、前記のモノアゾ色素水溶液中にpH4～6、温度0～5℃を保持しながら加えて数時間反応を行った。次いで、エチレンジアミンを2.4g加え、温度40℃、pH6～7で7～8時間縮合反応を行った。さらに、60℃に昇温して、この水溶液に25%水酸化ナトリウム水溶液を加え、pH13として1～2時間加水分解反応を行った。室温まで冷却して塩化ナトリウムで塩析を行った。かくして、前記No.1の構造を有する色素を得た。この色素は水中における最大吸収波長(λ_{\max})が512nmであった。同様に以下の色素を合成し、 λ_{\max} を測定した。結果を第1表に示した。

【0048】

【表1】

※(b)記録画像の耐水性(電子写真用紙にのみ実施):

(1)試験方法

水道水中に記録画像を5分間浸漬したのち、

①目視にて画像の滲みを調べた。

②浸漬前後のベタ印字部分のOD値(optical density値)をマクベス濃度計(商品名:TR927、マクベス社製品)にて測定した。

【0052】(2)試験結果

40 上記①の結果画像のにじみはわずかであった。また上記②の浸漬前後のベタ印字部分の濃度変化を下記式によりOD残存率で示すと、90.4%であった。

【0053】

【数1】

浸漬後OD値

$$\text{OD残存率} = \frac{\text{浸漬後OD値}}{\text{浸漬前OD値}} \times 100 (\%)$$

【0054】(c)記録液の保存安定性:記録液をテフロン(登録商標)製容器に密閉し、5℃及び60℃で1ヶ月間保存した後の変化を調べたところ、不溶物の析出

は認められなかった。

(d) 記録液の信頼性

① 目詰まり性 (固着回復性)

プリンターに所定のインクを充填して、35℃の環境下で1カ月間放置し、その後回復操作 (ポンピングによる吸引操作) を行った後、印字させたところ正常な印字状態に戻った。

② 間欠吐出の安定性

プリンターに所定のインクを充填して1分間連続して英数字を印字した後、プリントを停止し、キャップ等をしていない状態で1分間放置した後、再び印字した場合の文字のかすれ、欠け等は1文字目から認められなかった。

【0055】(e) 記録画像のマイグレーション性 (専用コート紙にのみ実施)

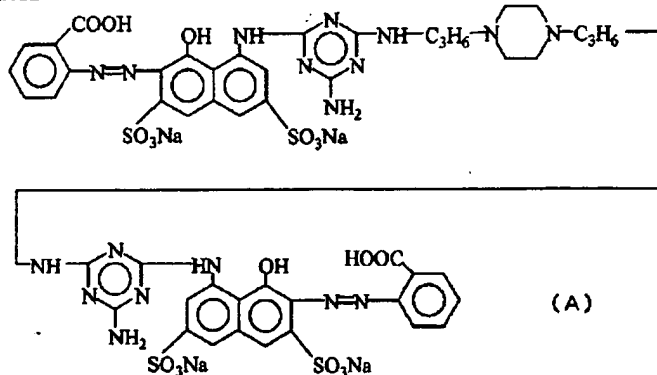
40℃、90%RH槽内に印字物を1Hr放置し、印字物の字のニジミの程度を目視で判定した。その結果印字物の字のニジミは全く認められなかった。

【0056】実施例2

グリセリン5重量部、エチレングリコール10重量部、前記No. (2) の色素2.5重量部に水を加え、水酸化リチウム水溶液でpHを9に調整して全量を100重量部とし、この組成物を実施例1に記載の方法により処理して記録液を調製した。この記録液を用いて、実施例1と同様に印字を行った結果、鮮明な色調 (彩度) のマゼンタ色記録物を得た。またこの記録物に対し、実施例1の(a)～(e)による諸評価を行った。その結果、実施例1と同様に何れも良好な結果が得られた。またOD残存率は94.2%であった。

【0057】実施例3及び4

実施例1において用いた前記No. (1) の色素3重量部の代わりに、それぞれ前記No. (3) とNo. *



【0062】比較例2

実施例1において用いた前記No. (1) の色素の代わりに、国際公開WO94/16021のExample 2に使用されている下記(B)の構造の色素を使用した以外は、実施例1の方法により記録液を調製し、印字を※

* (4) の色素を使用した以外は、実施例1の方法により記録液を調製し、印字を行い、この記録物に対して実施例1の(a)～(e)による諸評価を行った。その結果、実施例1と同様に何れも良好な結果を得た。またOD残存率はそれぞれ88.6%、90.8%であった。

【0058】実施例5

実施例1において用いた前記No. (1) の色素3重量部の代わりに前記No. (1) の色素とNo. (20) の色素をそれぞれ1.5重量部ずつ混合して使用した以外は、実施例1の方法により記録液を調製し、印字を行い、この記録物に対して実施例1の(a)～(e)による諸評価を行った。その結果、実施例1と同様に何れも良好な結果を得た。またOD残存率はそれぞれ93.4%であった。

【0059】実施例6～24

実施例1において用いた前記No. (1) の色素の代わりに、それぞれ、前記No. (5)～No. (19)、No. (21)～No. (24) の色素を使用した以外は、実施例1の方法により記録液を調製し、印字を行い、この記録物に対して実施例1の(a)～(e)による諸評価を行った。その結果、実施例1と同様に何れも良好な結果を得た。またNo. (5) の色素を用いた場合 (実施例6) のOD残存率は94.0%であった。

【0060】比較例1

実施例1において用いた前記No. (1) の色素の代わりに、下記(Δ)の構造の色素を使用した以外は、実施例1の方法により記録液を調製し、印字を行い、この記録物に対して実施例1の(a)～(e)による諸評価を行った。

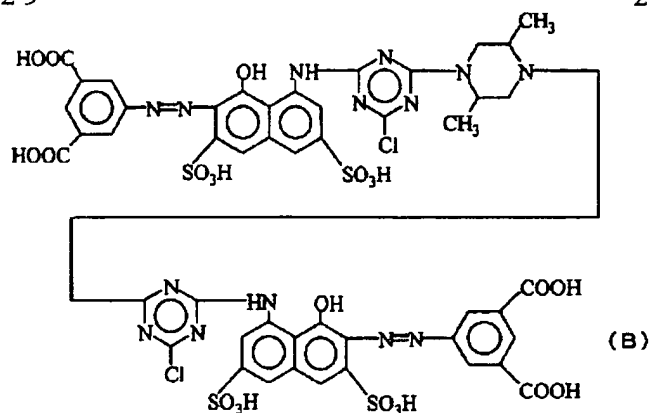
【0061】

* 【化21】

※ 行い、この記録物に対して実施例1の(a)～(e)による諸評価を行った。

【0063】

【化22】



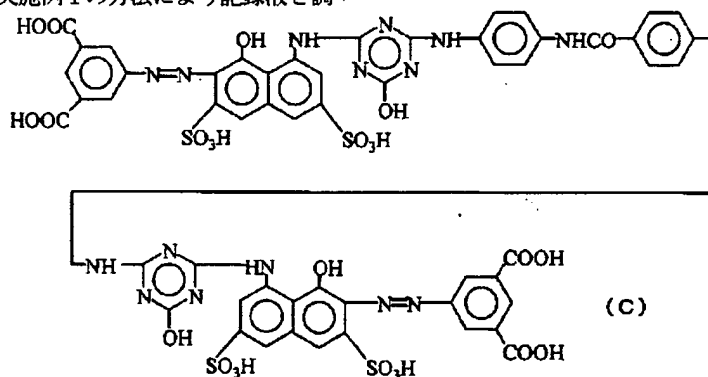
【0064】比較例3

実施例1において用いた前記No. (1)の色素の代わりに、特開平4-279671号公報の例5に記載されている化合物のZがOH基である下記(C)の構造の色素を使用した以外は、実施例1の方法により記録液を調*

*製し、印字を行い、この記録物に対して実施例1の(a)~(e)による諸評価を行った。

【0065】

【化23】



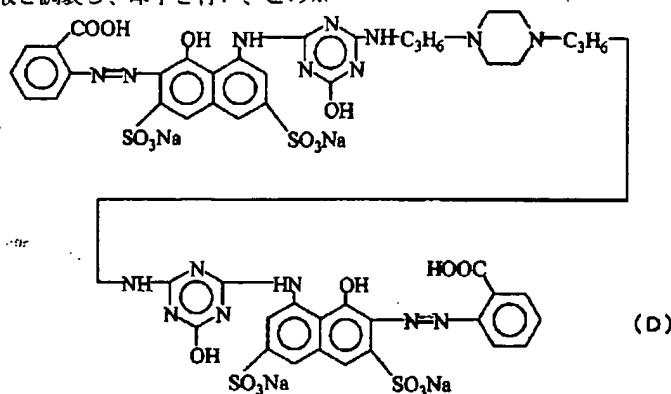
【0066】比較例4

実施例1において用いた前記No. (1)の色素の代わりに、特開平8-218021号公報の実施例に使用されている下記(D)の構造の色素を使用した以外は、実施例1の方法により記録液を調製し、印字を行い、この※

※記録物に対して実施例1の(a)~(e)による諸評価を行った。

【0067】

【化24】



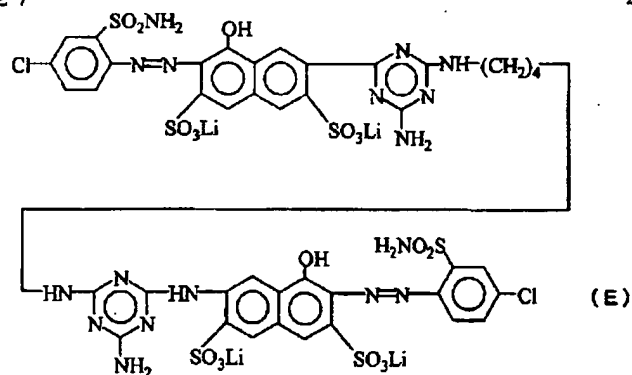
【0068】比較例5

実施例1において用いた前記No. (1)の色素の代わりに、特開昭62-246974号公報のNo. 9の染料(下記(E)の構造の色素)を使用した以外は、実施例1の方法により記録液を調製し、印字を行い、この記★

★録物に対して実施例1の(a)~(e)による諸評価を行った。

【0069】

【化25】



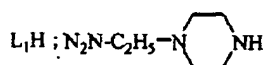
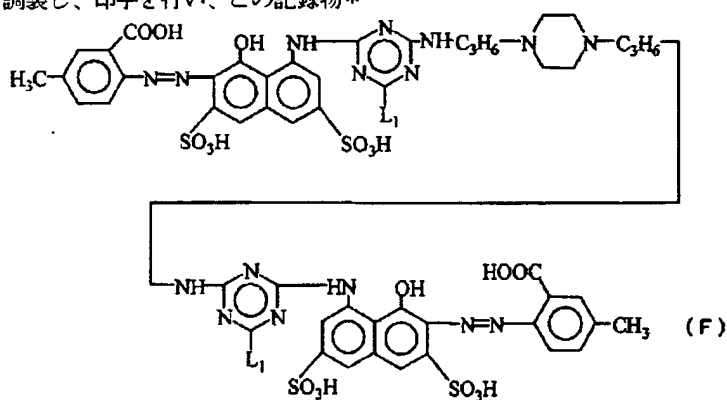
【0070】比較例6

実施例1において用いた前記No. (1) の色素の代わりに、GB2308377のExample 11に使用されている下記(F)の色素を使用した以外は実施例1の方法により記録液を調製し、印字を行い、この記録物*

*に対して実施例1の(a)～(e)による諸評価を行った。

【0071】

【化26】



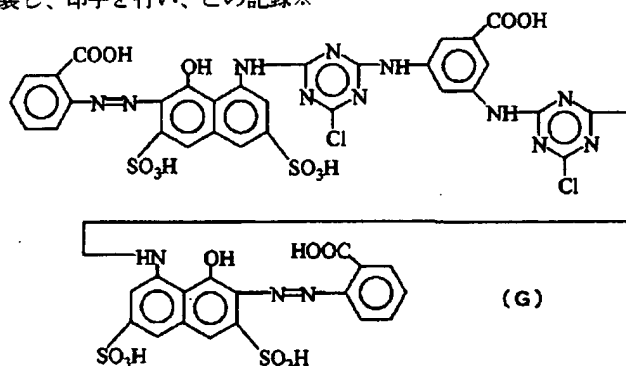
【0072】比較例7

実施例1において用いた前記No. (1) の色素の代わりに、特開平10-176129号公報の実施例1に使用されている下記(G)の色素を使用した以外は実施例1の方法により記録液を調製し、印字を行い、この記録物*

※物に対して実施例1の(a)～(e)による諸評価を行った。

【0073】

【化27】



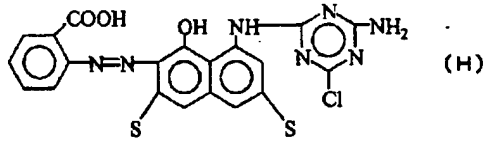
【0074】比較例8

実施例1において用いた前記No. (1) の色素の代わりに、下記(H)の構造の色素を使用した以外は、実施★50

★例1の方法により記録液を調製し、印字を行い、この記録物に対して実施例1の(a)～(e)による諸評価を行った。

【0075】

【化28】



【0076】実施例25

実施例1において用いた前記No. (1)の色素の代わりに前記No. (25)の色素を使用した以外は、実施例1の方法により記録液を調製し、印字を行い、この記録物に対して実施例1の(a)～(e)による諸評価を行った。その結果、実施例1と同様に何れも良好な結果が得られた。またOD残存率は90.6%であった。

【0077】実施例26

グリセリン5重量部、エチレングリコール10重量部、前記No. (26)の色素2.5重量部に水を加え、水酸化リチウム水溶液でpHを9に調整して全量を100重量部とし、この組成物を実施例1に記載の方法により*

*処理して記録液を調製した。この記録液を用いて、実施例1と同様に印字を行った結果、鮮明な色調(彩度)のマゼンタ色記録物を得た。またこの記録物に対し、実施例1の(a)～(e)による諸評価を行った。その結果、実施例1と同様に何れも良好な結果が得られた。またOD残存率は87.5%であった。

【0078】実施例27及び28

実施例1において用いた前記No. (1)の色素3重量部の代わりに、それぞれ前記No. (27)とNo.

(28)の色素を使用した以外は、実施例1の方法により記録液を調製し、印字を行い、この記録物に対して実施例1の(a)～(e)による諸評価を行った。その結果、実施例1と同様に何れも良好な結果を得た。またOD残存率はそれぞれ93.2%、91.5%であった。上記の実施例1～6及び比較例1～8の結果を纏めて下記第2表に示した。また、上記の実施例25～28の結果を纏めて下記第3表に示した。

【0079】

【表2】

第2表

No.	〈電子写真用紙〉				〈専用コート紙〉			保存 安定性	信 頼 性	
	色調 (彩度)	耐光性	耐水性		色調 (彩度)	耐光性	マ(グ)レ(シ)ョ(ン)性		目詰まり性 (固着性)	間欠吐出の 安定性
			滲み	OD残存率						
実施例 1	○	○	○	90.4 (X)	○	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	94.2	○	○	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	88.6	○	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	90.8	○	○	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	93.4	○	○	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	94.0	○	○	○	○	○	○
比較例 1	△	△	○	84.5	○	△	○	○	△	△
比較例 2	○	△	△	66.4	○	△	○	○	×	△
比較例 3	△	×	○	84.0	○	△	○	△	△	△
比較例 4	○	○	○	93.1	○	○	○	○	△	△
比較例 5	×	×	○	96.1	×	△	○	○	○	○
比較例 6	×	×	○	98.1	△	△	○	△	△	△
比較例 7	×	○	○	92.5	△	△	○	○	○	○
比較例 8	○	○	△	42.2	○	○	×	○	○	○

【0080】

※ ※【表3】

第3表

No.	(電子写真用紙)				(専用コート紙)				保存 安定性	信 頼 性	
	色調 (彩度)	耐光性	耐水性		色調 (彩度)	耐光性	マイグレーション性	目詰まり性 (固着性)		間欠吐出の 安定性	
			滲み	OD残存率							
実施例25	○	○	○	90.6 (%)	○	○	○	○	○	○	
実施例26	○	○	○	87.5	○	○	○	○	○	○	
実施例27	○	○	○	93.2	○	○	○	○	○	○	
実施例28	○	○	○	91.5	○	○	○	○	○	○	

【0081】上記第1表及び第2表中、色調の評価は、★a* b*) 表色系を用いた色差計(商品名: SZ-Σ8 画像の色の彩度で表し、詳しくはCIE1976(L* ★50 0、日本電色工業社製品)により、記録画像の色調を測

31

色してL*、a*、b*の値を求め、下式に従い計算し、

【0082】

【数2】

$$\sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$

【0083】電子写真用紙では、その値が、60以上のものを○、55以上60未満のものを△、55以下のものを×とした。専用コート紙ではその値が、70以上のものを○、65以上70未満のものを△、65未満のものを×とした。耐光性においては、○は目視で変退色は殆ど認められない、△は目視で変退色がやや認められる、×は変退色が著しく、実用レベルでない状態を示す。耐水性の滲みにおいては、○は目視で滲みが殆ど認められない状態から、僅かに認められるが画像の輪郭がややぼけているだけで、画像の濃度の低下は殆ど認められない、△は滲みが認められるが、滲みの範囲は小さく、画像の濃度の低下は小さい、×は滲みが著しく、滲みの範囲も大きく、元の画像部分の識別が困難であり、実用レベルでない状態を示す。

【0084】保存安定性においては、記録液を試験管にとり観察して、○は不溶分が全く認められない状態を表

32

し、△は不溶分が少量認められる状態を表し、×は不溶分が目立ち、実用レベルでない状態を表す。記録液の信頼性のうち、①目詰まり性（固着回復性）においては○は回復操作2回以内で正常な印字状態に戻る状態を表し、△は回復操作3～4回で正常な印字状態に戻る状態を表し、×は回復操作5回以上でも不吐出や印字乱れが発生する状態を表す。

【0085】②の間欠吐出の安定性においては○は1文字目からかすれ、欠けなしの状態を表し、△は1文字目の一部がかすれ、又は欠ける状態を表し、×は1文字目が全く印字できない状態を表す。記録画像のマイグレーション性においては、○は印字物の字が全くニジまない状態、△は印刷物の字がややニジむ状態、×は印字物の字がニジむ状態を表わす。

【0086】

【発明の効果】本発明の記録液は、インクジェット記録用、筆記用具用として用いられ、普通紙・専用紙に記録した場合、鮮明なマゼンタ色系の記録物を得ることができ、その印字濃度及び耐光性、耐水性、専用紙におけるマイグレーション性に優れている他、記録液としての信頼性、保存安定性も良好である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H056 JA06 JB02 JD21

4J039 BA29 BC05 BC07 BC08 BC09
BC10 BC11 BC12 BC13 BC19
BC20 BC32 BC33 BC36 BC41
BC50 BC51 BC52 BC54 BC55
BC66 BC73 BC77 BC79 BE01
BE02 CA03 CA06 EA15 EA35
EA38 EA42 EA44 GA24